



高Liイオン伝導性錯体水素化物の全固体電池への応用

著者	橋 邦彰
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4811号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61827

	たかはし くにあき
氏 名	高橋 邦彰
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	高 Li イオン伝導性錯体水素化物の全固体電池への応用
指 導 教 員	東北大学教授 高村 仁
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 高村 仁 東北大学教授 原 信義 東北大学教授 後藤 孝

論 文 内 容 要 旨

本論文は、リチウム二次電池の安全性を向上させるために従来の有機電解液を固体電解質で置き換えた全固体リチウム二次電池に着目したものである。錯体水素化物である LiBH_4 は長年水素貯蔵材料として注目されてきたが、2007 年 LiBH_4 の高温相が高 Li イオン伝導性を有することが本研究グループにより見出された[1]。その Li イオン伝導度は 120°C において $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ もの高い値を示し、リチウム二次電池の固体電解質に応用可能なレベルであった。比較的高い高温相への相転移温度(115°C)を低温化するために様々な研究がなされており、宮崎らは LiBH_4 に LiBr や LiI などのハロゲン化リチウムを熱処理により固溶させることによって、室温においても高温相構造を維持することに成功している[2,3]。本論文は LiBH_4 およびハロゲン化リチウムを固溶させた LiBH_4 を固体電解質に用いた全固体リチウム二次電池を作製し、充放電測定、交流インピーダンス測定などにより、その電気化学特性を調査したものである。

これまで固体電解質研究の主流は酸化物と硫化物であった。酸化物は高い安定性を有するが緻密体を得ることが難しく電極との良好な接触を得られない、硫化物はそのイオン伝導度は高いが電極との反応などにより高抵抗層が生じるなどといった問題が報告されており、一部の薄膜電池を除いて全固体電池は未だ実用化されていない。一方、 LiBH_4 などの水素化物系電解質がリチウム二次電池に応用された例はほとんどなく、その電気特性はほとんど明らかになっていない。本研究は水素化物系の電解質を用いた全固体電池の電気特性を詳細に解析した初めての研究であり、新規性の高い研究といえる。

全固体電池は代表的な材料である Li 負極、 LiCoO_2 正極を使用し、 LiBH_4 とともに一軸プレスにより圧粉成型することで作製された。この電池の 120°C における充放電曲線を図 1 に示す。残念なことに、この電池は初回の放電こそ 70 mAh/g と理論値の半分程度の容量

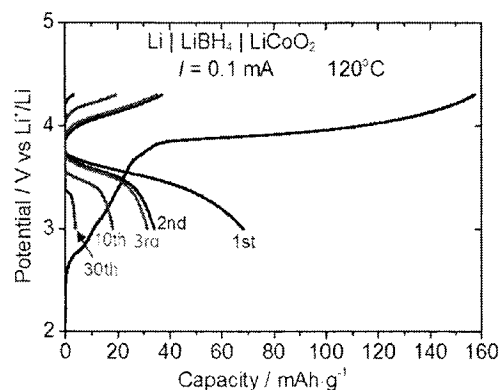
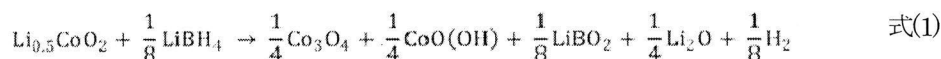


図 1: LiCoO_2 正極を用いた全固体電池の充放電特性

が得られたが、充放電に伴う劣化が著しく、30 回ほど充放電をくりかえすと初回の 1/20 にまで容量が減少した。さらに交流インピーダンス解析により、正極と電解質の界面に大きな抵抗成分が存在し、それが電池の劣化につながっているものと考えられた。次に充放電後の電池を分解し、正極と電解質界面をラマン分光法により解析すると、 Co_3O_4 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ に対応するスペクトルが得られた。これらの結果から、充電中に $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と LiBH_4 との間で式(1)に示すような酸化還元反応が進行し、Li イオン伝導を妨げる反応生成物が界面に析出することが問題であることが示唆された。



$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と LiBH_4 との間の反応を抑制するために、界面に厚さ数十ナノメートル程度の中間層を設けるという手段を講じた。平坦な界面を得るために PLD により作製された中間層付 LiCoO_2 薄膜を用い、中間層材料としてアモルファスの Li_3PO_4 、 LiNbO_3 、 Al_2O_3 の三つを選択した。図 2 に Li_3PO_4 中間層付 LiCoO_2 薄膜の断面 SEM 像及び EDX 元素分析結果を示す。ナノメートルオーダーで平坦な薄膜が得られ、柱状成長した部分からは Co が、その上を被覆している層からは P が多く検出され、所定の構造が形成されていることがわかる。SPM 測定により求めた LiCoO_2 表面の平均表面粗さは 2 nm であり、中間層の効果を検証するのにふさわしい界面が期待された。粉末 LiCoO_2 を用いた時と同様に圧粉成型により作製された電池に対する電気化学測定により、中間層の有無で特性が劇的に変化した。中間層材料を変化させて測定したナイキスト図を図 3 に示す。半円の大きさが界面抵抗に相当する。いずれの中間層材料を用いた場合も用いなかった場合に比べると大幅に正極と電解質の界面抵抗は減少した。特に中間層に厚み 10 nm、または 25 nm の Li_3PO_4 を用いた場合が最良で、界面抵抗は中間層なしの場合に比べ 1/1000 程度にまで低減された。充放電測定においても 30 回の充放電を経ても初回の 97 %の容量が維持され、劣化が少ないことが明らかとなった。正極と電解質のラマン測定により充放電後の界面を観察すると Co_3O_4 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ の存在量は少なく、中間層が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と LiBH_4 の反応を抑制していることが明らかとなった。一方、 LiNbO_3 、 Al_2O_3 中間層を用いた場合、界面抵抗はそれぞれ 123 Ω 、15k Ω と Li_3PO_4 被覆の場合と比べ大きくなった。中間層材料によって特性に大きな差が発生した理由であるが、 LiNbO_3 中間層は LiBH_4 とゆっくりではあるが反応してしまうためと考えられる。ラマン測定により、充放電後の界面を観察すると Co_3O_4 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ の存在が確認された。 Al_2O_3 中間層の場合、 Al_2O_3 自体が Li イオン伝導性を用いない

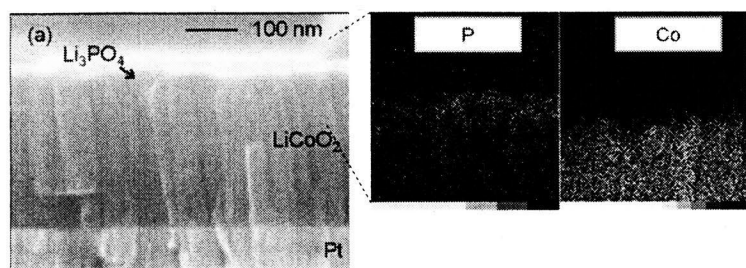


図 2 : $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$ 薄膜正極の断面 SEM 像と界面 EDX 分析結果

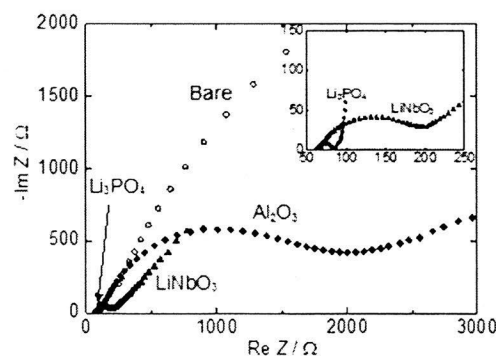


図 3 : $\text{LiBH}_4/\text{LiCoO}_2$ 界面に中間層を設けた全固体電池のナイキスト図

め、数 nm 程度まで薄くしない限り良好な特性は得られなかった。逆にいえば、1 nm 程度のごく薄い中間層を形成できれば、Li 伝導性のない単純酸化物でも中間層として機能することを示している。以上より、適切な界面設計により LiBH_4 は LiCoO_2 と組み合わせて充放電可能であることが示され、 Li_3PO_4 が化学的安定性の面で最も優れ、10-25 nm 程度の膜厚が最も望ましいことが示唆された。

LiBH_4 にハロゲン化物置換を施した $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は LiBH_4 に比べ高いイオン伝導度を示すため、 LiBH_4 では不可能であった 120°C 未満での充放電が可能になるものと期待された。とくに $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ の場合にイオン伝導度の向上は顕著であり室温での動作が期待されたが、これらの固体電解質は電位窓が狭く、中間層を設けたとしても徐々に分解し電池の特性は悪化した。 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ を電解質として用いた電池の 60°C における充放電曲線を図 4 に示す。電解質の分解が充電時におけるため、充電容量が放電容量よりも大きくなる、すなわち充放電効率が悪くなっている。一方、 $\text{X} = \text{Cl}$ の場合は電解質の分解反応は起こらず、 100°C での繰り返し充放電が可能となった。 Br, I 置換を施した LiBH_4 には化学的安定性の問題があるが、いずれの電解質も Li 電極との界面は良好であった。化学的安定性は添加元素の化学的安定性に大きく左右されるため、より酸化に対して安定な物質を添加することにより特性の良い電解質が実現可能かもしれない。

[1] M. Matsuo et al., *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 224103.

[2] R. Miyazaki et al., *Solid State Ionics* **192** (2011) 143.

[3] H. Maekawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 894.

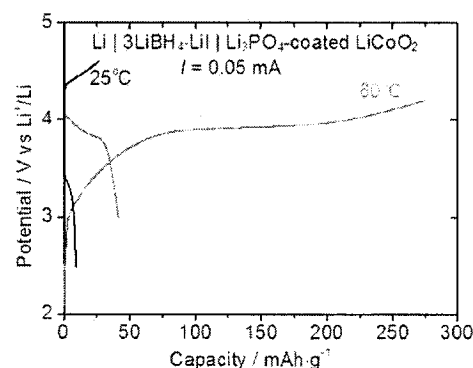


図 4 : $\text{Li} | 3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI} | \text{Li}_3\text{PO}_4\text{-coated LiCoO}_2$ で構成されるセルの 25°C 、 60°C における充放電測定結果

論文審査結果の要旨

本論文は、リチウム二次電池の安全性を向上させるために従来の有機電解液を固体電解質で置き換えた全固体リチウム二次電池に着目したものであり、 LiBH_4 を固体電解質とした全固体電池を初めて作製し、充放電測定、交流インピーダンス測定により、その電気化学特性を明らかにした。

これまで全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する研究の主流は酸化物系と硫化物系であった。酸化物系では高い安定性を有するが緻密体を得ることが難しく、電極との良好な接触が得られない。硫化物系は、リチウムイオン伝導度は高いが電極との副反応等により高抵抗層が生じる問題があり、一部の薄膜電池を除いて未だ実用化されていない。近年、新たな固体電解質として水素化物系である LiBH_4 が高いリチウムイオン伝導性を有することが報告されたが、この水素化物系電解質がリチウム二次電池に応用された例はなく、その電気化学特性は未知である。本研究ではこの水素化物系電解質を用いた全固体電池を作製し、充放電特性を含む電気特性を詳細に解析するとともに、高性能化の指針を提案した。

全固体電池は、電極材料として代表的な Li 負極、 LiCoO_2 正極を選択し、固体電解質となる LiBH_4 と共に一軸プレスにより圧粉成型することで作製された。しかし、この電池は充放電に伴う劣化が著しく、30 回程度の充放電サイクルにより初期容量の 1/20 まで容量が減少した。この劣化は、正極と電解質の界面に形成される高抵抗層に起因することが交流インピーダンス解析から明らかとなった。顕微ラマン分光法において、その正極と電解質の界面では Co_3O_4 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ に対応するスペクトルが得られた。これらの結果から、充電中に正極材料 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と電解質材料 LiBH_4 との間で酸化還元反応が進行し、界面に高抵抗層が生成することがこの全固体電池の問題点として明らかとなった。

この $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と LiBH_4 間の反応を抑制するために、界面に厚さ数十ナノメートル程度の中間層を設けるという手段を適用した。平坦な界面を得るためにパルスレーザー蒸着法により LiCoO_2 薄膜を作製し、その上に中間層としてアモルファスの Li_3PO_4 、 LiNbO_3 、 Al_2O_3 の三種の材料を成膜した。この中間層付薄膜正極は LiBH_4 と同時に圧粉成型され、全固体電池が作製された。この電池における電気化学測定から、中間層を設けることで充放電特性の劣化が劇的に抑制されることが明らかとなった。中間層に厚み 25 nm の Li_3PO_4 を用いた場合が最良で、30 回の充放電を経ても初回の 97 % の容量が維持され、正極と電解質の界面抵抗は中間層なしの場合に比べ 1/1000 程度にまで低減された。以上より、水素化物系電解質 LiBH_4 は、適切な界面設計により、代表的な正極材料 LiCoO_2 と組み合わせた全固体電池に適用することが示された。

LiBH_4 にハロゲン化物置換を施した $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は LiBH_4 に比べ高いイオン伝導度を示すため、 LiBH_4 では不可能であった 120°C 未満での充放電が可能になるものと期待された。とくに $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ の場合にイオン伝導度の向上は顕著であったが、これらの固体電解質は電位窓が狭く、中間層を設けたとしても徐々に分解し電池の特性は悪化した。一方、 $\text{X} = \text{Cl}$ の場合は電解質の分解反応は起こらず、 100°C においても充放電の繰り返しが可能となった。これらの成果は、新たな全固体リチウム二次電池の開発に大きく資するものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。